Über Paraphenylphenylenhydrazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst

den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 18. Juli 1894

von

Hermann Müller

aus Holzminden.

Opponenten:

Hr. cand. med. Albert Sommer.
- cand. med. Wilhelm Hackel.
- Dr. med. Heinrich Wolpert.

Druck von Gressner & Schramm in Leipzig.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0077

Das im Jahre 1877 von Emil Fischer entdeckte Phenylhydrazin ist wegen seiner grossen Reaktionsfähigkeit und der Eigenschaft, mit vielen Körperklassen gut krystallisierende und deshalb leicht zu reinigende Verbindungen einzugehen, seit einigen Jahren zu einem unentbehrlichen Reagens des Chemikers geworden. Seine grosse Wichtigkeit beruht vor allem darauf, dass es sich mit allen eine Carbonylgruppe enthaltenden Verbindungen unter Austritt von Wasser nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CHO + C_6H_5 . NH . NH_2 = C_6H_5 . CH = N - HN . C_6H_5 + H_2O$$

zu Hydrazonen vereinigt, die wegen ihrer meist schönen Eigenschaften sehr oft zur Erkennung und Charakterisierung der zu untersuchenden Körper geeignet sind. So wird das Phenylhydrazin schon seit längerer Zeit zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen, sowie von Aldehyd- und Ketonsäuren als empfindliches und charakteristisches Reagens allgemein benutzt.

Von fundamentaler Bedeutung wurde das Phenylhydrazin durch seine so erfolgreiche Anwendung bei der Erforschung der Zuckergruppe. Als Aldehyd- oder Ketonalkohole gehen die Zuckerarten mit Hydrazinen leicht Verbindungen ein, welche meist gut krystallisieren und deshalb gerade in der Zuckerreihe besonders wertvoll sind

Bei Anwendung von 1 Mol. Hydrazin entstehen bei gewöhnlicher Temperatur durch Austritt von 1 Mol. Wasser die Hydrazone, während bei überschüssigem Hydrazin und Wasserbadhitze 2 Moleküle Hydrazin in Reaktion treten

und unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 2 Wasserstoffatomen die in Wasser meist unlöslichen Osazone bilden. Für eine Pentose verlaufen die Reaktionen nach folgenden Gleichungen:

1. $$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CHO \end{array} + C_6H_5 . NH . NH_2$$

$$= \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH = N - HN . C_6H_5 \end{array} + H_2O;$$

2. $$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHO \end{array} + 2C_6H_5 . NH . NH_2$$

$$= \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ C = N . HN - C_6H_5 \\ | \\ CH = N . HN - C_6H_5 \end{array} + 2H_2O + H_2.$$

Auch die Säuren der Zuckerreihe reagieren leicht mit den Hydrazinen und bilden gut krystallisierende, charakteristische Hydrazide.

Der grosse Wert der Hydrazone und Osazone beruht hauptsächlich darauf, dass es gelungen ist, den betreffenden Zucker aus ihnen zu regenerieren. Die Hydrazone gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von rauchender Salzsäure in salzsaures Hydrazin und die betreffende Zuckerart über; die Osazone lassen

sich durch gelindes Erwärmen mit conc. Salzsäure in Hydrazin und Osone spalten, welche Ketoaldehyde sind. Diese können durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Ketosen übergeführt werden.

Ein weiterer Nutzen der Osazone und Hydrazone ist der, dass man mit ihrer Hilfe die Zuckerarten aus Lösungen, in denen dieselben mit anderen organischen oder anorganischen Substanzen gemischt sind, isolieren und oft direkt bestimmen kann, wo die Trennung und Charakterisierung ohne die Hydrazinverbindungen sehr mühsam und oft wegen der leichten Zersetzlichkeit der Zuckerarten unmöglich wäre.

Die Osazone sind gelb gefärbte, krystallisierende Körper, die zum grössten Teil von Wasser fast gar nicht aufgenommen werden und deshalb selbst aus stark verdünnten Lösungen leicht abzuscheiden sind. Sie unterscheiden sich teilweise durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit von einander und sind daher oft für einen Zucker charakteristisch.

Die Phenylhydrazone der Pentosen und der meisten Hexosen sind dagegen schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und deshalb aus Lösungen dieser Zuckerarten nicht vorteilhaft zu gewinnen, während die Hydrazone der Heptosen, Octosen und Nonosen meist in Wasser schwer löslich und für die Bestimmung der zu untersuchenden Zuckerart entscheidend sind.

Vor einiger Zeit wurde aber die Beobachtung gemacht, dass auch die Pentosen und Hexosen schwer lösliche, charakteristische Hydrazone liefern, wenn man statt des Phenylhydrazins Diphenylhydrazin[1]) oder halogensubstituiertes[2]) Phenylhydrazin auf sie einwirken lässt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Emil Fischer habe ich das Paramonohydrazinderivat des Diphenyls dar-

---

[1]) R. Stahel, Ann. (= Justus Liebigs Annalen der Chemie) 258, 243—247. — E. Fischer, Ber. (= Berichte d. deutsch. chem. Ges.) 23, 2619.

[2]) E. Fischer, Ber. 24, 4221. Anm.

gestellt, um auch dieses in der angedeuteten Richtung zu prüfen. Bevor ich jedoch auf das von mir untersuchte Hydrazin näher eingehe, sei es mir erlaubt, eine kurze Übersicht über die bisher dargestellten Hydrazone der Pentosen, Hexosen und kohlenstoffreicheren Zuckerarten zu geben.

Zur Darstellung dieser Körper verfährt man meistens so, dass man den Zucker in wenig heissem Wasser auflöst und die erkaltete Flüssigkeit mit einer concentrierten Auflösung von Hydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt dann nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Hydrazons. Nach dem Filtrieren verreibt man den Niederschlag am besten mit Äther, in dem die Hydrazone unlöslich oder fast unlöslich sind. Hat man dadurch das nicht in Reaktion gegangene Hydrazin entfernt, so kann man die Hydrazone durch Krystallisation aus Alkohol oder Wasser weiter reinigen.

Die so entstehenden einfachen Hydrazinderivate bieten oft durch ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihre Krystallform hinreichende Anhaltspunkte zur Identifizierung einer Zuckerart. Oft sind sich jedoch die Hydrazone optisch verschiedener Formen desselben Zuckers in allen ihren Eigenschaften so täuschend ähnlich, dass es nicht gelingt, sie auf diese Weise von einander zu unterscheiden. In diesem Falle bietet ihr optisches Drehungsvermögen einen Ausweg.

Pentosen.

In der Reihe der Pentosen sind die Phenylhydrazone wenig charakteristisch. Für die Arabinose hat statt dessen E. Fischer[3]) das p-Bromphenylhydrazin vorgeschlagen, dessen Verbindung mit Arabinose in kaltem Wasser unlöslich ist und sich daher leicht isolieren lässt.

[3]) Ber. 24, 4222, Anm.

Dieselbe ist von Michaelis[4]) beschrieben worden. Sie schmilzt bei 162°.

Die Xylose ist ausgezeichnet durch ihr Osazon[5]), welches zwar denselben Schmelzpunkt (160°) hat, wie das Arabinosazon, aber schöner als dieses in langen, seidenglänzenden, hellgelb gefärbten Nadeln krystallisiert. Die Unterscheidung kleiner Mengen Arabinose und Xylose gelingt leicht durch die optischen Eigenschaften der Osazone[6]). Während die 4proc. alkoholische Lösung des Phenylxylosazons im 1-Decimeterrohr 1,3° nach links dreht, zeigt das Phenylosazon der Arabinose unter denselben Bedingungen keine wahrnehmbare Drehung.

Auch das Phenylhydrazon der Ribose[7]) ist zur Erkennung derselben nicht besonders geeignet. Es bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und nach vorherigem Sintern zwischen 154° und 155° unter langsamer Zersetzung schmilzt. — Schöner ist auch hier das p-Bromphenylhydrazon. Es scheidet sich erst bei längerem Kochen der Komponenten aus, und ist ein feines Krystallpulver, welches bei raschem Erhitzen zwischen 164° und 165° unter allmählicher Zersetzung schmilzt.

Das Phenylhydrazon der Fucose ist von Günther und Tollens[8]) untersucht worden. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt es bei 170—173°.

Mit der Rhamnose[9]) bildet Phenylhydrazin ein bei 159° ohne Gasentwicklung schmelzendes Hydrazon, welches man aus Alkohol durch Fällen mit Äther in farblosen, feinen Blättchen erhält, die in Alkohol und Wasser leicht,

---

[4]) Inaug.-Dissert. Berlin 1893, 9.
[5]) Koch, Ber. 20, Ref. 145. — Wheeler u. Tollens, Ann. 254, 315.
[6]) Fischer, Ber. 23, 385 Anm. 2.
[7]) Fischer u. Piloty, Ber. 24, 4221.
[8]) Ann. 271, 87.
[9]) Fischer u. Tafel, Ber. 20, 2574.

in Äther wie die meisten Hydrazone der Zuckerarten unlöslich sind. Die wässerige Lösung ist rechtsdrehend.

Auch das Rhamnosediphenylhydrazon[10]) ist dargestellt worden. Es krystallisiert aus Wasser in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 134° zeigen.

Hexosen.

Von den Phenylhydrazonen der Hexosen zeichnen sich besonders die Derivate der drei Mannosen durch ihre Schwerlöslichkeit aus und sind deshalb in hohem Grade zur Erkennung derselben geeignet. Das Derivat der d-Mannose[11]) krystallisiert aus Wasser in feinen, prismatischen Krystallen und schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 195° und 200°. Zu seiner Auflösung gebraucht es bei längerem Kochen 80—100 Teile Wasser, und fällt beim Erkalten zum grössten Teil wieder aus. Hierdurch unterscheidet es sich von allen anderen Hexosen und bietet ein wertvolles Mittel zur Unterscheidung besonders von der d-Glucose. Es reduciert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen sehr stark und wird wie alle Hydrazone durch starke Salzsäure schon in der Kälte in Phenylhydrazin und d-Mannose zurückverwandelt.

Ebenso charakteristisch ist auch das Hydrazon der l-Mannose[12]). Es löst sich in etwa 40 Teilen Wasser beim Kochen auf und schmilzt nicht ganz konstant gegen 195° unter Gasentwicklung. Durch conc. Salzsäure wird der Zucker regeneriert.

Die i-Mannose[13]) zeigt in ihrem Phenylhydrazinderivat, abgesehen von seiner optischen Inaktivität, alle

---

[10]) R. Stahel, Ann. 258, 247.
[11]) Fischer u. Hirschberger, Ber. 21, 1806.
[12]) Fischer, Ber. 23, 374.
[13]) Fischer, Ber. 23, 381—382.

Eigenschaften der aktiven Hydrazone. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 195°.

Können diese Körper so vorteilhaft zur Unterscheidung der Mannosen von anderen Hexosen verwandt werden, so zeigen sie andererseits unter sich eine so grosse Ähnlichkeit, dass es ohne weiteres nicht gelingt, die drei optisch verschiedenen Mannosen durch sie von einander zu unterscheiden. Dieses wird jedoch durch den Polarisationsapparat ermöglicht. Die salzsaure Hydrazonlösung der d-Mannose ist linksdrehend, die der l-Mannose zeigt eben so starke Rechtsdrehung, während das Derivat der i-Mannose auf das polarisierte Licht nicht einwirkt.

Von der d-Mannose ist ebenfalls das Diphenylhydrazon[14]) dargestellt worden. Es krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 155° schmelzen, ist aber zur Unterscheidung der Mannose und Glucose wegen der geringen Schmelzpunktsdifferenz nicht geeignet.

Die d-Glucose liefert zwei isomere Phenylhydrazone. Das eine, seltener entstehende, schmilzt bei 144—145°[15]) und ist in Wasser und heissem Alkohol sehr leicht löslich; es krystallisiert in mikroskopischen Täfelchen. Das Isomere ist von Skraup[16]) untersucht worden. Es bildet weiche, lange Nadeln, die noch etwas leichter in heissem Alkohol löslich sind und bei 115—116° schmelzen. l- und i-Glucose bilden mit Phenylhydrazin in der Kälte keinen Niederschlag. Dagegen bilden alle drei Glucosen mit Diphenylhydrazin charakteristische Verbindungen. Das Derivat des Traubenzuckers[17]) schmilzt bei 161—162° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit bräunt. In heissem Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich, krystallisiert aber leicht aus Wasser. Für Trauben-

[14]) R. Stahel, Ann. 258, 246.
[15]) Fischer, Ber. 20, 824.
[16]) Ber. 22, Ref. 669 und Monatsh. f. Chemie, 10, 401—410.
[17]) R. Stahel, Ann. 258, 244.

zucker ist es deshalb sehr charakteristisch und geeignet, diesen neben Fructose sicher zu erkennen.

l-Glucose[18]) giebt mit Diphenylhydrazin ebenfalls ein charakteristisches, in Nadeln krystallisierendes Hydrazon, welches bei 162—163° schmilzt, in kaltem Wasser schwer löslich, aber dem Derivate des Traubenzuckers zum Verwechseln ähnlich ist. Das entsprechende Derivat der i-Glucose[19]) schmilzt bei 132—133°, also 30° niedriger, als die aktiven Hydrazone. Auch dadurch, dass es in glänzenden Blättchen krystallisiert, kann es von den aktiven Substanzen leicht unterschieden werden.

Die von den drei Galaktosen sich ableitenden Phenylhydrazone sind sich in ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich. Das Hydrazon der d-Galaktose[20]) schmilzt bei 158°, die Derivate der l- und i-Galaktose[21]) bei 158—160°. Ersteres krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind; von heissem Alkohol sind ungefähr 10 Teile zur Lösung erforderlich. i-Galaktosephenylhydrazon krystallisiert in glänzenden Blättchen und ist ebenso wie das l-Hydrazon in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Das letztere dreht in wässeriger Lösung eben so stark nach rechts, wie die d-Verbindung nach links. Das Derivat des inaktiven Zuckers ist optisch inaktiv.

Von der d-Galaktose ist auch das Diphenylhydrazon[22]) bekannt, welches in flachen Prismen krystallisiert, die bei 157° schmelzen. Dasselbe ist jedoch zur Unterscheidung der Galaktose vom Traubenzucker wenig geeignet.

Die Gulosehydrazone zeigen ebenfalls unter sich grosse

---

[18]) Fischer, Ber. 23, 2619.
[19]) Fischer, Ber. 23, 2620.
[20]) Fischer, Ber. 20, 825.
[21]) Fischer u. Hertz, Ber. 25, 1260 u. 1256.
[22]) R. Stahel, Ann. 258, 246.

Ähnlichkeit. Die Derivate der l-[23]) und i-[24])Gulose erhält man aus absolutem Alkohol in weissen Nädelchen, die gleichzeitig bei 143° schmelzen. Das Hydrazon der l-Gulose ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem etwas schwerer löslich; das des inaktiven Zuckers ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass bei 5% Gehalt schon nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur die Krystallisation erfolgt.

Die d-Gulose[25]) verhält sich gegen Phenylhydrazin ebenso wie die l-Verbindung. Für eine genauere Untersuchung war das Material nicht ausreichend. — Ausser durch ihr optisches Verhalten lassen sich die Hydrazone von l- und i-Gulose durch die Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse ihrer Osazone unterscheiden.

Die Sorbinose[26]) wurde durch ihr bei 164° schmelzendes Osazon charakterisiert und als Zuckerart der Glucosenreihe erkannt. Talose[27]) liefert ein in Wasser sehr leicht lösliches Phenylhydrazon und ist dadurch von der Galaktose zu unterscheiden. Das Derivat der Rhamnohexose[28]) ist in Wasser leicht löslich und wenig charakteristisch.

Heptosen, Octosen, Nonosen.

Die synthetisch erhaltenen, kohlenstoffreicheren Zuckerarten, welche als Heptosen, Octosen und Nonosen bezeichnet werden, bilden gleich der Mannose sehr charakteristische Hydrazone, die von Wasser meist schwer aufgenommen werden. Von der d-Mannose ist man vermittelst der Blausäurereaktion und Reduktion des erhaltenen Lactons bis jetzt bis zur Mannononose aufgestiegen.

---

[23]) Fischer u. Stahel, Ber. 24, 533.
[24]) Fischer u. Curtiss, Ber. 25, 1029/30.
[25]) Fischer u. Piloty, Ber. 24, 527.
[26]) Fischer, Ber. 20, 827.
[27]) Fischer, Ber. 24, 3625.
[28]) Fischer u. Piloty, Ber. 23, 3105 u. 936.

Die Hydrazone der drei Mannoheptosen sind in kaltem Wasser schwer löslich und aus heissem Wasser krystallisierbar. Das Derivat der d-Mannoheptose[29]) krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die bei 197—200° unter Gasentwicklung schmelzen. Es unterscheidet sich von dem Hydrazon der d- und l-Mannose nicht nur durch die Analyse und die Krystallform, sondern auch durch sein optisches Verhalten.

Die Phenylhydrazinverbindung der l-Mannoheptose[30]) schmilzt bei 196° unter Zersetzung und krystallisiert in farblosen Nadeln. Das Derivat der i-Mannoheptose[30]) unterscheidet sich von den beiden aktiven Verbindungen durch einen niedrigeren Schmelzpunkt: es schmilzt bei 175—177°.

Die der Glucose entsprechenden Heptosen liefern in Wasser leicht lösliche Hydrazone[31]). α-Glucoheptosephenylhydrazon schmilzt nicht ganz konstant gegen 170° unter Zersetzung. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das β-Derivat zeigt gegen Alkohol dieselbe Löslichkeit und krystallisiert daraus in feinen, farblosen Nadeln, die unter Gasentwicklung gegen 192° schmelzen.

Galaheptose[32]) liefert ein schwer lösliches Phenylhydrazon, welches gegen 199° zersetzt schmilzt.

Das Hydrazon der Rhamnoheptose[33]) ist ebenfalls charakteristisch. Es schmilzt zersetzt bei 200° und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser erhält man es leicht rein in farblosen Nädelchen.

Von Octosen sind d-Manno-octose, Gluco- und Rhamno-octose dargestellt worden. Das schöne Phenyl-

---

[29]) Fischer u. Passmore, Ber. 23, 2230.
[30]) Stanley Smith, Ann. 272, 187 u. 188.
[31]) Fischer, Ann. 270, 76 u 88.
[32]) Fischer, Ber. 23, 936.
[33]) Fischer u. Piloty, Ber. 23, 3108.

hydrazon der ersten[34]) ist sogar in heissem Wasser schwer löslich, kann aber trotzdem daraus krystallisiert werden. Es besteht aus farblosen Nadeln, die gegen 212° unter Gasentwicklung schmelzen. Das Hydrazon der Glucooctose[35]) ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in heissem Alkohol dagegen recht schwer löslich. Aus Wasser krystallisiert es sehr leicht in derben, meist verwachsenen Nadeln oder Prismen. Bei 190° schmilzt es nicht ganz konstant unter lebhafter Gasentwicklung.

Rhamnooctose[36]) bildet ein in Wasser unlösliches Osazon vom Schmelzpunkt 216°.

Gluconononosephenylhydrazon[37]) bedarf sogar von heissem Wasser 25—30 Teile zu seiner Auflösung. Beim Erkalten scheidet es sich daraus meist gallertartig ab. Aus 50procentigem Alkohol fällt es dagegen als körnig-krystallinischer Niederschlag aus. Zwischen 195° und 200° zersetzt es sich unter Gasentwicklung.

d-Mannononosephenylhydrazon[38]) krystallisiert aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser sich nur sehr schwer auflösen und gegen 223° unter Zersetzung schmelzen. Die Mannononose ist dem Traubenzucker zum Verwechseln ähnlich, kann aber durch die Hydrazinprobe leicht von demselben unterschieden werden.

---

[34]) Fischer u. Passmore, Ber. 23, 2235.
[35]) Fischer, Ann. 270, 97.
[36]) Fischer u. Piloty, Ber. 23, 3110.
[37]) Fischer, Ann. 270, 105.
[38]) Fischer u. Passmore, Ber. 23, 2237.

Experimenteller Teil.

In der Diphenylgruppe war bisher nur das vom Benzidin sich ableitende Diphenylenhydrazin bekannt, welches von R. Arheidt[39]) beschrieben worden ist. Um zu einem vom Diphenyl sich ableitenden Monohydrazin zu gelangen, ging ich von dem Kohlenwasserstoff selbst aus.

Derselbe wird am besten nach der Angabe von Schultz[40]) nitriert. Man löst zu diesem Zwecke 100 g Diphenyl in 200 g Eisessig auf, versetzt allmählich mit 80 g Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1,45 und erhitzt die Lösung 5 Minuten lang zum Sieden. Eine Probe der Flüssigkeit muss in kaltem Wasser zu Boden sinken und krystallisch erstarren. Ist das der Fall, so giesst man das ganze Reaktionsgemisch in 1 l kaltes Wasser ein. Der dabei in kompakten Massen sich ausscheidende, gelb gefärbte Krystallkuchen besteht zum grössten Teil aus Mononitrodiphenyl $C_6H_5 . C_6H_4 . NO_2$, in welchem die Nitrogruppe in Parastellung zur Diphenylbindung steht. Zugleich hat sich eine geringe Menge des bei 37° schmelzenden Orthoderivates gebildet. Filtriert man auf der Saugpumpe, so kann man den grössten Teil des letzteren durch Auswaschen mit heissem Wasser entfernen. Presst man die Krystalle gut ab und krystallisiert einmal aus Alkohol um, so ist das Präparat rein genug, um zur

[39]) Ann. 239, 206–215. — Ber. 20, Ref. 425.

[40]) Ann. 174, 210. Vgl. auch Hübner, Ann. 209, 340.

Darstellung des Amidoderivates verwendet werden zu können.

Das Paranitrodiphenyl krystallisiert in langen, gelben Nadeln, die bei 113° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Chloroform.

Die Reduktion des Nitroderivates zu Paraamidodiphenyl[41]) gelingt leicht, wenn man das gepulverte Nitrodiphenyl mit granuliertem Zinn und starker Salzsäure zum Kochen erhitzt. Für 10 g des Nitroderivates sind 8—9 g Zinn dazu erforderlich.

Bei der Reduktion tritt zuweilen eine heftige, selbstthätige Reaktion ein, während deren Dauer man die Flamme entfernt. Die Umsetzung ist beendigt, wenn sich eine Probe der ausgeschiedenen Salzmasse, ohne einen erheblichen Rückstand zu hinterlassen, in heissem Wasser auflöst.

Anstatt des umständlichen Ausfällens des Zinns mit Schwefelwasserstoff bringt man besser die schmutzig weiss gefärbte Reaktionsmasse in einen Scheidetrichter, fügt concentrierte Natronlauge im Überschuss hinzu und zieht die Base durch Schütteln mit Äther aus. Beim Abdestillieren desselben bleibt das Paraamidodiphenyl $C_6H_5 . C_6H_4 . NH_2$ als dunkles Öl zurück, welches beim Erkalten erstarrt.

Es krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 48—49°, die sich an der Luft leicht gelb bis braun färben. Sie lösen sich etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform und sind mit Wasserdämpfen flüchtig.

Zur Darstellung des Hydrazins wurde das Chlorhydrat des Amidodiphenyls verwendet, welches man durch Krystallisation aus heissem Wasser leicht rein erhält.

[41]) Vgl. Schultz, Ann. 174, 212; Hübner, Ann. 209, 342.

Paraphenylphenylenhydrazin

$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2$.

Da das Amidodiphenylchlorhydrat in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, wendet man es zum Diazotieren am vorteilhaftesten in Wasser suspendiert an, wobei die Reaktion schnell und glatt verläuft.

10 g des gepulverten Salzes werden in 80 ccm Wasser suspendiert und 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1, 19) hinzugefügt. In das auf 0° abgekühlte Gemisch lässt man unter Umrühren allmählich eine ebenfalls mit Eis gut gekühlte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit (3,5 g von 95%) in der dreifachen Menge Wasser einfliessen. Die Reaktion tritt sofort ein, und es entsteht eine Lösung von Diazodiphenylchlorid $C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . Cl$. Von Verunreinigungen kann man sie leicht durch Filtrieren befreien. Sie ist dann völlig klar und hellgelb gefärbt.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür nach der Methode von Victor Meyer[42]) gelingt es leicht, daraus die Hydrazinverbindung darzustellen. Zur Ausführung dieser Reaktion löst man 40 g Zinnchlorür in ebenso viel concentrierter Salzsäure auf, kühlt die Lösung mit Eis und lässt unter Umschütteln langsam die kalte Diazolösung einfliessen. Schon die ersten Tropfen bewirken die Ausscheidung des Hydrazinsalzes, und bei weiterem Zusatz bildet sich ein Brei von hellgelb gefärbten Krystallen. Man lässt das Gemisch eine Stunde stehen, zersetzt dann das Hydrazinsalz mit concentrierter Natronlauge und fügt von letzterer einen Überschuss hinzu, um das Zinn in Lösung zu bringen. Dabei scheidet sich die Hydrazinbase in gelblich weissen Flocken ab und wird im Scheidetrichter mit Äther ausgezogen.

Die bei der Bildung des Hydrazins stattfindenden

---

[42]) Ber. 16, 2976.

Reaktionen verlaufen im Sinne folgender Umsetzungsgleichungen:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH_2 . HCl + NaNO_2 + HCl =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . Cl + NaCl + 2H_2O;$$

Diazodiphenylchlorid.

$$C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . Cl + 2SnCl_2 + 4HCl =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 . HCl + 2SnCl_4.$$

Phenylphenylenhydrazinchlorhydrat.

Nach der Entstehungsweise der Base steht die Hydrazingruppe in Parastellung zur Bindung der beiden Benzolkerne. Man wird den Körper daher als Paraphenylphenylenhydrazin bezeichnen.

Beim Verdampfen der oben erhaltenen ätherischen Lösung bleibt das Hydrazin in hellgelben, krystallinischen Massen zurück. Man erhält so durchschnittlich etwa 70% der theoretischen Menge.

Dampft man die ätherische Lösung im Vakuum ein, so scheidet sich bei genügender Concentration das Hydrazin in glänzenden, farblosen Krystallblättchen aus. Die so aus Äther gewonnene Base ist jedoch wenig haltbar und färbt sich durch die Einwirkung der Luft bald rot. Haltbarer und reiner erhält man sie, wenn man aus ihrer ätherischen Lösung zunächst das Chlorhydrat durch Schütteln mit concentrierter Salzsäure ausfällt und daraus durch Alkali die freie Basis gewinnt. Statt des Alkalis verwendet man noch besser essigsaures Natron, durch welches die neutrale Lösung des Chlorhydrats in heissem Wasser völlig gefällt wird. Das Hydrazin fällt sofort in weissen Blättchen nieder und scheidet sich beim Erkalten vollständig ab. Doch auch so ist dasselbe, besonders in feuchtem Zustande, der Oxydationswirkung der Luft ausgesetzt und färbt sich schon beim Filtrieren an der Oberfläche ein wenig gelb. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich gelb bis braun. Beim Lösen in heissem Wasser oder verdünnter Essigsäure bleibt dann eine rote Schmiere zu-

rück, von welcher man den noch unzersetzten Teil der Base durch Filtrieren befreien kann. Die ätherische Lösung zersetzt sich an der Luft in kurzer Zeit vollständig. Beim Verdampfen des Äthers erhält man dann eine rote, unangenehm riechende Masse, welche Fehlingsche Lösung nicht mehr reduciert.

Die rohe Hydrazinbase wird am besten durch Krystallisation aus heissem, absolutem Alkohol gereinigt und besteht dann aus glänzenden, farblosen Krystallblättchen, die bei 135—136° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmelzen[43]).

Zur Analyse wurden die Krystalle im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ergaben sich auf die Formel $C_{12}H_{12}N_2$ stimmende Zahlen.

I. 0,2219 g Substanz gaben 0,6345 g CO_2 und 0,1315 g H_2O;

II. 0,2015 g Substanz gaben bei 26° und 758 mm Barometerstand 27 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{12}	= 144 =	78,26%	77,98%	—
H_{12}	= 12 =	6,52%	6,58%	—
N_2	= 28 =	15,22%	—	14,93%
	184	100,00		

Das Hydrazin löst sich merklich in heissem Wasser, ist ferner löslich in Chloroform, Äther, heissem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol. Schwer löst es sich auch in kalter, verdünnter Essigsäure.

Auch nach der älteren Methode von Emil Fischer[44]) gelang die Darstellung des Phenylphenylenhydrazins.

[43]) Sämtliche Schmelzpunktsbestimmungen sind „unkorrigiert“ angegeben.

[44]) Ann. 190, 78.

Man suspendiert 10 g salzsaures Paraamidodiphenyl in 50 ccm Wasser, versetzt mit der zur Diazotierung nötigen Menge Salzsäure und lässt in dieses zuvor auf 0^0 abgekühlte Gemisch eine Lösung von 3,52 g 95procentigen Natriumnitrits in 7 g Wasser, die ebenfalls vorher gut gekühlt ist, in ziemlich schnellem Tempo unter Umschütteln einfliessen. Die filtrierte, klar gelbe Diazolösung giesst man in kleinen Portionen und unter stetem Umschütteln in einen Überschuss (etwa $2^1/_2$ Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Amidodiphenyl) einer gesättigten Lösung von neutralem, schwefligsaurem Natron, die man ebenfalls durch Eis gekühlt hat. (Zur Darstellung derselben wurde concentrierte Natronlauge mit SO_2 gesättigt, und die Flüssigkeit mit NaOH neutralisiert.) Dabei scheidet sich sehr bald ein zuerst vorübergehend rötlicher, nachher gelb gefärbter Niederschlag ab, der zum grössten Teil aus diazosulfosaurem Natron besteht. Nach Verlauf einer halben Stunde hat sich derselbe völlig ausgeschieden. Erwärmt man dann eine Probe, so darf keine Gasentwicklung mehr stattfinden. Anderenfalls setzt man noch Sulfitlösung hinzu, bis dieselbe verschwunden ist.

Man neutralisiert darauf die Flüssigkeit, versetzt mit etwas Zinkstaub und erwärmt auf dem Wasserbade unter Zusatz von Essigsäure, um das diazosulfosaure Salz zu phenylphenylenhydrazinsulfosaurem Natron zu reducieren. Man filtriert die Flüssigkeit heiss vom Zinkstaub ab und kocht den Rückstand noch einmal mit Wasser aus. Aus der vollkommen klaren, schwach gelb gefärbten Lösung scheidet sich beim Erkalten die Hauptmenge des phenylphenylenhydrazinsulfosauren Natrons ganz weiss gefärbt und schon fast rein aus. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit nicht zu viel kaltem Wasser aus.

Die beschriebenen Reaktionen verlaufen nach folgenden Umsetzungsgleichungen:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH_2 . HCl + NaNO_2 + HCl =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . Cl + NaCl + 2H_2O;$$
Diazodiphenylchlorid

$$C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . Cl + Na_2SO_3 =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . SO_3Na + NaCl;$$
diazosulfosaures Natron

$$C_6H_5 . C_6H_4 . N : N . SO_3Na + 2H =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH . SO_3Na.$$
hydrazinsulfosaures Natron

Durch Krystallisation aus Wasser erhält man den Körper als rein weisses Krystallpulver. Von der kurze Zeit bei 100° getrockneten Substanz wurde eine Schwefelbestimmung gemacht, welche stimmende Zahlen ergab:

0,3042 g Substanz ergaben 0,2416 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,19%	10,91%.

Das phenylphenylenparahydrazinsulfosaure Natron ist schwer löslich in Wasser; Alkohol nimmt es nur spurenweise auf. In Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform ist es unlöslich. Beim Erhitzen färbt es sich gelb und verkohlt bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Seine wässerige Lösung reduciert stark Fehlingsche Lösung, und auch eine Lösung von Silbernitrat wird bei gelindem Erwärmen stark reduciert. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich an der Oberfläche ein wenig gelblich.

Um aus diesem Salze das Phenylphenylenhydrazin darzustellen, erhitzt man seine concentrierte Lösung mit $^1/_3$ Volum starker Salzsäure zum Sieden. Dadurch wird das Natriumsalz unter Abscheidung der Sulfosäuregruppe als Schwefelsäure nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH . SO_3Na + HCl + H_2O =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 . HCl + NaHSO_4.$$

Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Phenylphenylenhydrazins nahezu vollständig ab. Aus dem abfiltrierten Niederschlage erhält man durch Natronlauge

oder besser durch Fällen der neutralen, wässerigen Lösung mit Natriumacetat das freie Hydrazin.

Zur Gewinnung desselben ist jedoch die Reduktion der Diazoverbindung mit Zinnchlorür vorzuziehen, einesteils wegen der leichten Gewinnung durch Extraktion mit Äther, anderenteils, weil das hydrazinsulfosaure Natron und auch das diazosulfosaure Salz schwer lösliche Körper sind. Die Ausbeute ist deshalb auch bei dem ersten Verfahren besser.

Das Paraphenylphenylenhydrazin zeigt alle für die Hydrazinverbindungen charakteristischen Eigenschaften. Seine wässerige Lösung reduciert sehr intensiv Fehlingsche Lösung unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Ferner reagiert das Hydrazin sehr leicht unter Austritt von Wasser mit Ketonen und Aldehyden, auch der Zuckergruppe, bildet Hydrazide, Hydrazinharnstoffe u. s. w.

Salze des Hydrazins.

Haltbarer als das freie Hydrazin sind seine Salze. Mit 1 Mol. Salzsäure liefert es ein Chlorhydrat von der Formel: $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 . HCl$.

Durch Krystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man es leicht rein. Es besteht dann aus farblosen Krystallblättchen von starkem Glanze. Bei langsamem Abkühlen einer nicht zu concentrierten, wässerigen Lösung erhält man Krystalle von ansehnlicher Grösse. Das Chlorhydrat schmilzt bei 255° bis 256° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich bald nach dem Schmelzen unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt. Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2422 g Substanz gaben 0,5783 g CO_2 und 0,1272 H_2O;

II. 0,1961 g Substanz gaben bei 25° und 750 mm Barometerstand 23 ccm Stickstoff;

III. 0,2036 g Substanz gaben 0,1321 g AgCl.

Hieraus ergiebt sich eine der Molekularformel

$C_{12}H_{13}N_2Cl$

entsprechende Zusammensetzung:

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{12}	= 144	= 65,31%	65,12%	—	—
H_{13}	= 13	= 5,89%	5,84%	—	—
N_2	= 28	= 12,70%	—	12,98%	—
Cl	= 35,5	= 16,10%	—	—	16,05%
	220,5.	100,00.			

Das Hydrazinchlorhydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich; in Alkohol ist es fast unlöslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich.

Rauchende Salzsäure fällt dasselbe aus concentrierter, wässeriger Lösung nahezu vollständig aus. Ammoniak und Alkalien fällen aus der Lösung die freie Base. Besonders schön in glänzenden Blättchen erhält man letztere, wie schon oben erwähnt, aus der neutralen Lösung durch Fällen mit Natriumacetat.

Das Sulfat $(C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2)_2 . H_2SO_4$ krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, die bei 265° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem; in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform ist es unlöslich.

Durch starke Salpetersäure wird das Hydrazin leicht oxydiert. Durch verdünnte Salpetersäure erhält man das salpetersaure Salz $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 . HNO_3$.

Krystallisiert man das weisse Produkt aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle um, so erhält man stark glänzende, farblose, rechtwinkelige Blättchen, die unter Gasentwicklung bei 194—195° schmelzen.

Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und sind unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Durch Alkali wird das Hydrazin gefällt.

Einwirkung von Ketonen.

Acetonphenylphenylenhydrazon

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N = C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Trägt man reines Paraphenylphenylenhydrazin in einen geringen Überschuss von Aceton (vom Siedepunkt 56—58°) ein, so löst sich die Base schnell darin auf, und das Gemisch trübt sich durch ausgeschiedenes Wasser. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade; dabei entweicht zugleich das überschüssige Aceton, und es bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarrt.

Die Reaktion findet nach folgender Umsetzungsgleichung statt:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 + CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N = C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Das Acetonhydrazon entsteht auch, wenn man das Hydrazin unter Erwärmen in verdünnter Essigsäure auflöst und einen geringen Überschuss des Ketons hinzufügt. Auch hier tritt sogleich Umsetzung ein, und das Hydra-

zon scheidet sich in der heissen Flüssigkeit als gelbes Öl ab. Fügt man dann so viel Alkohol hinzu, dass beim Erwärmen eben eine klare Lösung entsteht, so scheidet sich beim Erkalten allmählich das Hydrazon in nahezu farblosen Krystallen ab. Diese werden mit Wasser gewaschen, gut abgepresst und aus wenig heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Kryställchen, die bei 86 – 87° schmelzen. Die Umsetzung verläuft quantitativ.

Zur Analyse wurde das Acetonhydrazon über Schwefelsäure kurze Zeit im Vakuum getrocknet und dann sogleich analysiert.

I. 0,2406 g Substanz gaben 0,7060 g CO_2 und 0,1623 g H_2O;

II. 0,2046 g Substanz gaben bei 27,5° und 759 mm Barometerstand 22,4 ccm Stickstoff.

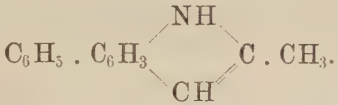
Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{15} = 180	=	80,36%	80,03%	—
H_{16} = 16	=	7,14%	7,49%	—
N_2 = 28	=	12,50%	—	12,12%
224.		100,00.		

Daraus ergiebt sich eine auf die Formel $C_{15}H_{16}N_2$ stimmende procentuale Zusammensetzung, wenn auch die gefundenen Zahlen wegen der ausserordentlichen Zersetzlichkeit des Hydrazons an Schärfe zu wünschen übrig lassen.

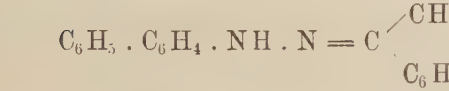
Gegen den Einfluss der Luft ist es sehr empfindlich. Schon nach ganz kurzer Zeit färbt es sich rot und verwandelt sich, namentlich in feuchtem Zustande, bald vollständig in eine rote Schmiere.

Durch conc. Salzsäure wird es zersetzt. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, ferner in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Wasser.

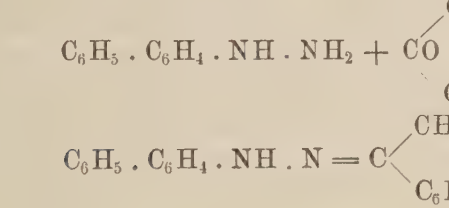
Durch kurzes Erhitzen mit 5 Teilen trocknem Chlorzink auf 180° geht es in ein Indolderivat über. Unter Aufblähen und Dampfentwicklung entsteht eine dunkelgefärbte Schmelze, aus der man nach dem Auslaugen mit warmer, stark verdünnter Salzsäure mit Äther ein dunkles, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Öl extrahieren kann, das allmählich teilweise fest wird. Dasselbe giebt die charakteristische Indolreaktion, indem es einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschrot färbt. Es hat daher wahrscheinlich die Formel:



Acetophenonphenylphenylenhydrazon



Als zweiter Repräsentant der Ketone wurde das Acetophenon gewählt. Zur Darstellung des Hydrazons versetzt man einen geringen Überschuss von Acetophenon mit reinem Phenylphenylenhydrazin. Die Base löst sich langsam darin auf. Erwärmt man die durch ausgeschiedenes Wasser getrübte Lösung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so hat sich ein beim Erkalten zu Krystallen erstarrendes, gelbes Öl gebildet nach der Gleichung:



Man wäscht die Krystalle mit verdünntem Alkohol aus, um das überschüssige Acetophenon zu entfernen. Löst man dann den Rückstand in wenig warmem Alkohol auf und setzt so viel Wasser hinzu, dass die dabei entstehende Trübung beim Erwärmen eben noch verschwindet, so krystallisiert der erwartete Körper beim Erkalten in prachtvollen, farblosen Krystallblättchen aus. Auch aus Ligroin lässt sich das Acetophenonhydrazon umkrystallisieren.

Denselben Körper erhält man, wenn man eine Lösung des Hydrazins in verdünnter Essigsäure mit der berechneten Menge Acetophenon erwärmt.

Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen Menge.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden zur Analyse mit sehr wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

I. 0,1446 g Substanz gaben 0,4461 g CO_2 und 0,0840 g H_2O;

II. 0,2760 g Substanz gaben bei 755,5 mm Barometerstand und 27,5° 24,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{20}	= 240 =	83,92%	84,14%	—
H_{18}	= 18 =	6,29%	6,45%	—
N_2	= 28 =	9,79%	—	9,74%
	286.	100,00.		

In reinem Zustande besteht das Acetophenonphenylphenylenhydrazon aus farblosen Blättchen, die bei 147—148° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. Noch feucht zersetzt es sich leicht vollständig durch Einwirkung der Luft. Es nimmt dabei den Geruch des Acetophenons an und verwandelt sich in eine dunkelrote, klebrige Masse. Trocken hält es sich etwas besser,

färbt sich aber auch bald rosa und liefert nach einigen Tagen dasselbe rote Zersetzungsprodukt.

Beim Erwärmen reduciert das Hydrazon stark Fehlingsche Lösung. Concentrierte Salzsäure spaltet es leicht in die Komponenten: es scheidet sich salzsaures Hydrazin in glänzenden Blättchen ab, und zugleich wird der Acetophenongeruch bemerkbar.

Benzophenonphenylphenylenhydrazon

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N = C\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Schwerer als mit Aceton und Acetophenon verbindet sich Phenylphenylenhydrazin mit Benzophenon. Äquivalente Mengen von Benzophenon und Hydrazin wurden in wenig Alkohol gelöst, und die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es war jedoch nach Verlauf einer Stunde noch keinerlei Reaktion eingetreten.

Setzt man dagegen dem Gemisch einige Tropfen Eisessig zu, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Umsetzung, und es scheidet sich in Alkohol schwer lösliches Benzophenonphenylphenylenhydrazon von der Formel:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N : C\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

aus. Die Reaktion ist in kurzem vollendet. Man lässt erkalten und wäscht den abfiltrierten Niederschlag mit kaltem, absolutem Alkohol aus. Das Hydrazon wird einmal aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert und ist dann völlig rein.

Die Analyse ergab folgende procentuale Zusammensetzung:

I. 0,2424 g Substanz gaben 0,7682 g CO_2 und 0,1314 g H_2O;

II. 0,2670 g Substanz gaben bei 24° und 756 mm Barometerstand 19,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{25}	= 300 =	86,21%	86,43%	—
H_{20}	= 20 =	5,75%	6,02%	—
N_2	= 28 =	8,04%	—	8,23%
	348.	100,00		

Das Hydrazon krystallisiert sehr schön in hellgelb gefärbten Blättchen, die bei 159,5—160° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser, wird von Alkohol und Ligroin schwer aufgenommen, leicht dagegen von Äther, Benzol und Chloroform.

An der Luft lässt es sich unverändert aufbewahren, während das Acetophenonhydrazon sich bereits in einigen Tagen, das Acetonhydrazon sogar schon in wenigen Stunden völlig zersetzt.

Einwirkung von Aldehyden.

Benzylidenphenylphenylenhydrazon

$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N = HC . C_6H_5$.

Ebenso leicht, wie mit Ketonen, reagiert das Phenylphenylenhydrazin auch mit Aldehyden.

Das Condensationsprodukt mit Benzaldehyd erhält man, wenn man entweder das freie Hydrazin direkt auf diesen einwirken lässt, oder eine essigsaure Lösung des Hydrazins verwendet.

Beim Eintragen von Hydrazin in die äquivalente Menge Bittermandelöl löst sich das Hydrazin unter Ausscheidung von Wasser darin auf, und das Gemisch er-

starrt zu einem gelben Krystallbrei von Benzylidenphenylphenylenhydrazon nach der Formel:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 + C_6H_5 . CHO =$$
$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N = HC . C_6H_5 + H_2O.$$

Löst man die Hydrazinbase in wenig heissem Alkohol auf und setzt so lange Benzaldehyd hinzu, bis der Geruch desselben nicht mehr verschwindet, so scheidet sich derselbe Körper nach dem Erkalten in reichlicher Menge in hellgelben Krystallnadeln aus. Ebenso kann man ihn direkt mit Bittermandelöl aus der warmen, essigsauren Hydrazinlösung ausfällen.

Man presst die erhaltene Krystallmasse gut ab, wäscht mit kaltem Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus Ligroin um. Man erhält das Benzylidenhydrazon dann rein in schönen, hellgelb gefärbten Nadeln, die bei 153° bis 153,5° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab auf die Formel $C_{19}H_{16}N_2$ stimmende Zahlen:

I. 0,2136 g Substanz gaben 0,6573 g CO_2 und 0,1167 g H_2O;

II. 0,2110 g Substanz gaben bei 19° und 770 mm Barometerstand 18,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{19} = 228 = 83,82%		83,92%	—
H_{16} = 16 = 5,88%		6,07%	—
N_2 = 28 = 10,30%		—	10,20%
272	100,00		

Das Benzylidenhydrazon reduciert Fehlingsche Lösung nicht. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, wird dagegen leicht aufgenommen von Äther und heissem Alkohol. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich.

Viel leichter zersetzlich ist das Condensationsprodukt des Acetaldehyds $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . N = HC . CH_3$. Trägt man Acetaldehyd in eine Lösung von Hydrazin in absolutem Äther ein, so tritt unter Wärmeentwicklung Vereinigung ein. Beim Verdampfen des Äthers und des überschüssigen Aldehyds bleibt ein hellgelbes Öl zurück, welches in einer Kältemischung allmählich krystallisch zu erstarren beginnt. Es sind farblose Kryställchen, die sich an der Luft in kurzer Zeit vollkommen zersetzen und ein dunkles Öl bilden.

Einwirkung von Pentosen.

Weil das Phenylphenylenhydrazin gut krystallisierende Derivate liefert, war es von Interesse, auch Aldehyde aus der Reihe der Pentosen und Hexosen auf dasselbe einwirken zu lassen. Wie schon zu Anfang bemerkt, wurde die Beobachtung gemacht, dass die Zuckerarten mit Hydrazinen, die zwei Phenylgruppen enthalten oder halogensubstituiert sind, schwerer lösliche und deshalb wertvollere Hydrazone bilden, als das Phenylhydrazin. Es war deshalb zu erwarten, dass auch das Phenylphenylenhydrazin in Wasser schwer lösliche Hydrazone liefern würde.

Als Repräsentant der Pentosen wurde die Arabinose gewählt.

Arabinosephenylphenylenhydrazon

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH = N . HN . C_6H_4 . C_6H_5. \end{array}$$

Zur Darstellung desselben löst man 2 g möglichst reiner Hydrazinbase in wenig heisser, stark verdünnter Essigsäure auf und fügt zu der bis auf Zimmertemperatur

wieder abgekühlten Flüssigkeit 2 g Arabinose in eben so viel Wasser gelöst hinzu. Bei Concentration der Lösungen tritt die Reaktion fast augenblicklich ein. Bei einiger Verdünnung beginnt dieselbe erst nach einigen Minuten. Man rührt die Masse gut mit einem Glasstab durcheinander. Dabei erstarrt dieselbe in kurzer Zeit zu einer gelb gefärbten, gelatinösen Masse von Arabinose-phenylphenylenhydrazon.

Die Reaktion wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\begin{aligned} &CH_2OH \\ &| \\ &(CHOH)_3 + C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 \\ &| \\ &CHO \\ &\qquad CH_2OH \\ &= (CHOH)_3 \qquad\qquad + H_2O. \\ &\qquad | \\ &\qquad CH = N . HN . C_6H_4 . C_6H_5 \end{aligned}$$

Man setzt das Umrühren noch einige Zeit fort und befreit dann auf der Saugpumpe das Hydrazon von der Mutterlauge. Alsdann wäscht man mit kaltem Wasser und etwas kaltem Alkohol nach, presst den Rückstand gut ab und trocknet ihn auf Thonplatten. Um ihn von unverändertem Hydrazin völlig zu befreien, verreibt man ihn in einem Mörser mehrmals mit Äther, bis die Masse völlig zu einem lockeren Pulver zerfallen ist, und der Äther farblos abläuft.

Der Rückstand ist noch etwas gelb gefärbt. Er lässt sich durch Krystallisation aus stark verdünntem Alkohol, dem man ein wenig Tierkohle zusetzt, noch weiter reinigen. Ist das Hydrazon noch sehr unrein, so kommt es aus Wasser sowohl, wie aus Alkohol als gallertartiger, halbdurchsichtiger Niederschlag heraus. Ähnliches wurde auch bei dem Phenylhydrazon der Glucononose beobachtet.

Beim Trocknen färbt sich das Hydrazon gelblich. — Erwärmt man die ursprüngliche Reaktionsflüssigkeit auf

dem Wasserbade, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung des hellgelb gefärbten Arabinosazons.

Die Analyse des Hydrazons bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,2001 g Substanz gaben 0,4718 g CO_2 und 0,1186 g H_2O;

II. 0,1488 g Substanz gaben bei 21° und 761,5 mm Barometerstand 11,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{17}	= 204 =	64,56%	64,30%	—
H_{20}	= 20 =	6,33%	6,59%	—
N_2	= 28 =	8,86%	—	8,63%
O_4	= 64 =	20,25%	—	—
	316.	100,00.		

Das Hydrazon krystallisiert in weissen, warzenförmig vereinigten, äusserst feinen, mikroskopischen Kryställchen, die bei schnellem Erhitzen[45]) unter Gasentwicklung gegen 138—140° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen.

In kaltem Wasser und Äther ist das Hydrazon nahezu unlöslich und sogar in heissem Wasser schwerer löslich, als in heissem Alkohol. In letzterem löst es sich ziemlich leicht. Spurenweis ist es löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Chloroform.

In ähnlicher Weise entsteht das Hydrazon der mit der Arabinose stereoisomeren Xylose. Auch sie giebt ein in kaltem Wasser fast unlösliches Hydrazon von ähnlichen Eigenschaften. Die ziemlich geringe Krystallisationsfähigkeit dieser Körper lässt dieselben jedoch zur Erkennung und Abscheidung der Arabinose und Xylose nicht besonders geeignet erscheinen.

[45]) cf. E. Fischer, Ber. 23, 374.

Einwirkung von Hexosen.

Glucosephenylphenylenhydrazon

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH = N . HN . C_6H_4 . C_6H_5. \end{array}$$

Aus der Reihe der Hexosen wurden der Traubenzucker und die Galaktose ausgewählt.

Um das Hydrazon der d-Glucose zu erhalten, bereitet man concentrierte Lösungen von 3 g Hydrazin in heisser verdünnter Essigsäure und 3 g Traubenzucker in Wasser. Beim Vermischen der Reaktionsflüssigkeiten beginnt auch hier die Umsetzung nach kurzer Zeit, und das Gemisch gesteht allmählich zu einem schwach gelb gefärbten Krystallbrei von Glucosephenylphenylenhydrazon. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 + C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \qquad\qquad + H_2O. \\ | \\ CH = N . HN . C_6H_4 . C_6H_5 \end{array}$$

Durch Umrühren sorgt man für innige Mischung der Reagentien, lässt eine halbe Stunde stehen und saugt dann die Krystallmasse, welche zuweilen die Filterporen verstopft, gut ab. Dann wäscht man mit kaltem Wasser und etwas kaltem Alkohol nach, trocknet auf Thonplatten und verreibt den Rückstand einige Male mit Äther. Dadurch erhält man das Hydrazon als fast weisses Krystallpulver. Dieses wird in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit

ein wenig Tierkohle aufgekocht. Nach dem Filtrieren scheidet sich das Hydrazon beim Erkalten in rein weissen Flocken ab, die aus sehr feinen, mikroskopischen, zu Sternchen aggregierten Kryställchen bestehen.

Dieselben schmelzen, wenn man schnell erhitzt, bei 143—144° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin, etwas löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol.

I. 0,1989 g Substanz gaben 0,4538 g CO_2 und 0,1171 g H_2O;

II. 0,1883 g Substanz gaben bei 19,5° und 765 mm Barometerstand 12,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{18}	= 216 =	62,43%	62,22%	—
H_{22}	= 22 =	6,36%	6,54%	—
N_2	= 28 =	8,09%	—	7,88%
O_5	= 80 =	23,12%	—	—
	346.	100,00.		

Erhitzt man die essigsaure Hydrazinlösung mit Traubenzucker auf dem Wasserbad, so beginnt sehr bald die Abscheidung des gelb gefärbten Glucosazons. Dieselbe Reaktion findet statt, wenn man das Hydrazon mit einem Überschuss von Hydrazin in essigsaurer Lösung bei Wasserbadhitze reagieren lässt.

Galaktosephenylphenylenhydrazon

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH = N.HN.C_6H_4.C_6H_5. \end{array}$$

In analoger Weise verfährt man auch zur Gewinnung des Hydrazons der Galaktose. 4 g reine Hydrazinbase

wird in heisser, stark verdünnter Essigsäure gelöst, und die erkaltete Flüssigkeit mit einer concentrierten Lösung von 4 g Galaktose in Wasser zusammengebracht. Bei Concentration tritt die Reaktion sogleich unter Wärmeentwicklung ein. Sind die Lösungen nicht concentriert, so tritt die Umsetzung erst nach einigen Minuten ein, oder sie beginnt sogleich, wenn man das Reaktionsgemisch wenige Augenblicke auf dem Wasserbade erwärmt.

Das Gemisch erstarrt allmählich zu einem fast weissen Krystallbrei von Galaktosephenylphenylenhydrazon. Unter beständigem Umrühren führt man die Reaktion durch sehr gelindes, kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende, filtriert dann den weissen Niederschlag auf der Saugpumpe ab und wäscht ihn mit Wasser und kaltem Alkohol aus. Zuletzt verreibt man ihn in einem Mörser mit Äther, bis dieser farblos bleibt. Der schon fast reine Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, mit Tierkohle behandelt und abgekühlt. Dabei scheidet sich das Galaktosehydrazon in feinen, weissen Nädelchen ab, die unter dem Mikroskop gesehen zu kleinen Sternchen gruppiert sind.

Von 4 g Galaktose wurden etwa 6,5 g Hydrazon erhalten.

Zur Analyse wurde dasselbe im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2271 g Substanz gaben 0,5166 g CO_2 und 0,1276 g H_2O;

II. 0,1981 g Substanz gaben bei 21,5° und 758 mm Barometerstand 14,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{18}	= 216 =	62,43%	62,04%	—
H_{22}	= 22 =	6,36%	6,24%	—
N_2	= 28 =	8,09%	—	8,33%
O_5	= 80 =	23,12%	—	—
	346.	100,00.		

Die molekulare Zusammensetzung des Hydrazons ist daher $C_{18}H_{22}N_2O_5$.

Auch das Hydrazinderivat der Galaktose zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus und ist für jene deshalb recht charakteristisch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und sogar von heissem Wasser wird es nur recht schwer aufgenommen. Es ist darin schwerer löslich, als in heissem Alkohol. In kaltem Alkohol löst es sich fast gar nicht, von heissem dagegen wird es in merklichen Mengen aufgenommen. In Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin ist es unlöslich.

Bei schnellem Erhitzen schmilzt es unter Gasentwicklung und allmählicher Zersetzung bei 157—158°. Durch rauchende Salzsäure wird es in seine Komponenten gespalten. Bei gelindem Erwärmen wird Fehlingsche Lösung durch das Hydrazon reduciert.

Erhitzt man Galaktose mit essigsaurer Hydrazinlösung auf dem Wasserbad, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung des hellgelb gefärbten Galaktosazons. Erhitzt man aber längere Zeit höher, als auf 70—75°, so färbt sich dasselbe leicht dunkel und verschmiert allmählich vollständig.

Diphenylphenylensulfosemicarbazid

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup NH \,.\, C_6H_5 \\ CS \\ \quad\;\; \diagdown NH \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

Zur Darstellung eines Hydrazinharnstoffes wurden 3 g reines Hydrazin in wenig absolutem Alkohol gelöst, und 1,7 g Phenylsenföl, welche in der gleichen Menge Alkohol gelöst waren, hinzugefügt. Schon in der Kälte trat sofort Reaktion ein, und die Lösung erstarrte vollständig zu einem weissen Krystallbrei von Diphenylphenylensulfosemicarbazid. Die Krystallmasse wurde

auf der Saugpumpe filtriert und mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol war der Körper analysenrein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

I. 0,2127 g Substanz gaben 0,5595 g CO_2 und 0,1053 g H_2O;

II. 0,1515 g Substanz gaben bei 22° und 764 mm Barometerstand 17,2 ccm Stickstoff.

III. 0,2321 g Substanz gaben 0,1684 g $BaSO_4$.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{19}	= 228 =	71,47%	71,74%	—	—
H_{17}	= 17 =	5,33%	5,50%	—	—
N_3	= 42 =	13,17%	—	12,99%	—
S	= 32 =	10,03%	—	—	9,96%
	319.	100,00.			

Der Sulfoharnstoff lässt sich ohne Veränderung aufbewahren und besteht aus farblosen, seidenglänzenden Krystallnadeln, die bei 182° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmelzen, in welcher geringe Gasentwicklung stattfindet. Sie werden von Wasser und Ligroin nicht aufgenommen, lösen sich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, leichter in heissem Chloroform und Benzol. Durch Wasser wird der Körper aus Alkohol und durch Ligroin aus Benzollösung ausgefällt.

In concentrierter Schwefelsäure löst sich das Harnstoffderivat mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Acetylphenylphenylenhydrazin

$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH . CO . CH_3$.

Mit Essigsäureanhydrid reagiert das Phenylphenylenhydrazin leicht unter Bildung eines Hydrazids. Trägt man in Essigsäureanhydrid (2 Mol.) reines Hydrazin

(1 Mol.) ein, so findet sofort unter starker Wärmeentwicklung Umsetzung statt, und das Gemisch erstarrt zu einer weissen, teigigen Masse von Monoacetylphenylphenylenhydrazin, welches sich im Sinne folgender Umsetzungsgleichung bildet:

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2 + \begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . CO \end{matrix} > O =$$

$$C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH . CO . CH_3 + CH_3 . CO\,OH.$$

Man filtriert auf der Saugpumpe und wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol aus. Verreibt man dann die Masse in einem Mörser mit Äther, so bleibt das Acetylderivat als rein weisses Krystallpulver zurück. Durch einmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man es leicht chemisch rein. Es besteht aus farblosen, luftbeständigen, länglichen Blättchen, die bei 203° schmelzen.

Das Hydrazid ergab folgende analytische Zahlen:

I. 0,2174 g Substanz gaben 0,5908 g CO_2 und 0,1256 g H_2O;

II. 0,2378 g Substanz gaben bei 23,5° und 752,8 mm Barometerstand 26 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{14}	= 168 =	74,34%	74,11%	—
H_{14}	= 14 =	6,19%	6,42%	—
N_2	= 28 =	12,39%	—	12,24%
O	= 16 =	7,08%	—	—
	226.	100,00.		

Das Acetylhydrazin ist in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich, in Benzol und Chloroform spurenweis löslich und in kaltem Alkohol schwer löslich. Leichter wird es von heissem Alkohol aufgenommen.

Fehlingsche Lösung wird bei gelindem Erwärmen von demselben stark reduciert.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im December 1892 im 1. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin begonnen und ebendaselbst im Sommersemester 1893 zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Emil Fischer, der mich zu dieser Arbeit veranlasst hat, für die vielfache Anregung und wohlwollende Unterstützung, die er meinen Arbeiten hat zu Teil werden lassen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Acetessigester führt besser die Ketonformel als die β-Oxycrotonsäureformel.

2. Dem Traubenzucker kommt die Aldehydformel zu und nicht die von Tollens vorgeschlagene Formel.

3. Die Annahme elektrischer Fluida ist nur als Hilfsmittel für Anschauung und Rechnung anzusehen.

Vita.

Natus sum Hermannus Müller Holzmindae anno MDCCCLXVII Kalendis Septembribus patre Alberto, matre Emma, quam superstitem gaudeo, cum patrem praematura mors eripuerit a. h. s. LXIX. Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum imbutus puer fere decem annorum inter discipulos gymnasii Holzmindensis receptus sum, quod decem per annos frequentavi. Autumno a. h. s. LXXXVII maturitatis testimonium adeptus civibus universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum ibique per sex annos studia persecutus sum cum alia tum philosophica, chemica, physica, botanica.

Docuerunt me viri illustrissimi: du Bois-Reymond, Dilthey, E. Fischer, Freund, Friedheim, Gabriel, de Gizycki, Glan, de Helmholtz, de Hofmann (†), Kundt (†), Paulsen, Rammelsberg, Schwendener, Simmel, Tiemann, Wichelhaus, Will, Zeller.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis et physicis virorum praeclarissimorum E. Fischer, de Hofmann (†), Kundt (†), Rammelsberg, Tiemann interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.